WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08G 65/48, H01M 6/18, 10/40

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29359

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

26. September 1996 (26.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00925

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. März 1996 (05.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 10 027.1 195 45 643.2 20. März 1995 (20.03.95)

DE 7. December 1995 (07.12.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST **AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Bruningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTES AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: POLYMERELEKTROLYTE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

Sulphonated aromatic polyether ketone of general formula (II) [Ar-O-Ar'-CO-Ar'-O-Ar-CO-Ar''-CO-] in which 1 to 100 % of the O-phenylene-CO units are substituted by an SO₃M group and sulphonated and unsulphonated O-phenylene-CO units are in any sequence and the radicals Ar, Ar' and Ar' are mutually independently possibly substituted 1,2, 1,3 or 1,4-phenylene rings and M, taking account of the ionic valencies, stands for one or more elements selected from the group H, NR4+, with R = H, C1-C4 alkyl, or an alkaline or alkaline earth metal or a metal from the 8th sub-group, preferably H, NR4+, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe and Pt.

(57) Zusammenfassung

Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II) [Ar-O-Ar'-O-Ar'-O-Ar'-CO-Ar''-CO-], bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO3M-Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen und die Reste Ar, Ar' und Ar'' unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, 1,2-, 1,3oder 1,4-Phenylenringe darstellen und M, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR4+, mit R = H, C1-C4-Alkyl-, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR4+, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt, steht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenica	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Meziko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belania	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
СН	Schweiz	и	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litanen	TD	Tschad
CS	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Polymerelektrolyte und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft Polymerelektrolyte, die aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon bestehen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendung dieser Polymerelektrolyte sowie Lösungen dieser Polymerelektrolyte und Verwendung derselben.

Sulfonierte Polyetherketone stellen Kationen-Ionenaustauscher dar. Sie sind nützlich als Membranmaterialien, z.B. zur Ultrafiltration, zur Entsalzung und zur Entfernung von Mikroorganismen, da sie in vielen Fällen auch in Gegenwart von Wasser mechanisch beständig sind. Sulfonierte Polyetherketone sind protonen- und kationenleitende Materialien, die nützlich sind zur Elektrodialyse oder als Bestandteil von elektrochemischen Zellen.

Ausgangsmaterial ist das aromatische Polyetherketon wie in Formel (I) angegeben. Das Polymere ist unter der Bezeichnung Ultrapek im Handel verfügbar.

Polyetherketone sind leicht zugänglich. Sie lassen sich prinzipiell durch eine elektrophile Polykondensation nach Friedel-Crafts aufbauen, wobei ein entsprechendes aromatisches Bissäuredihalogenid mit einem aromatischen Ether umgesetzt wird. Diese Möglichkeit ist z.B. in US-3 065 205, GB-971 227, US-3 441 538, GB-1 387 303, WO 84-03 891 und in dem Aufsatz von

WO 96/29359 PCT/EP96/00925

2

Iwakura, Y., Uno, K. und Tahiguchi, T.J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968), dargestellt. Daneben kann man die Etherketone durch nucleophile aromatische Substitution gewinnen. Hierzu wird ein entsprechendes aromatisches Bisdiol mit einem aromatischen Bishalogenketon umgesetzt, wie es z.B. in:R.A., Clendinning, A.G. Farnham, W.F. Hall, R.N. Johnson and C.N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967), GB-1 177 183, GB-1 141 421, EP-0 001 879, US 4 108 837, US 4 175 175, T.E. Attwood, A.B. Newton, J.B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freemann, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981) beschrieben wird.

Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen aus einigen dieser Polyetherketone wird beschrieben in EP-A- 008 895, EP-A- 041 780 und EP-A-575 807.

Gemäß EP-A- 008 895 wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 98 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und die Sulfonierung laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine sehr viskose Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird entweder sich selbst überlassen oder bei gleicher Temperatur mit Schwefelsäure gleicher Konzentration verdünnt. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Erst nach 10 Wochen waren ca. 90 % der sulfonierbaren Phenylen-Einheiten sulfoniert. In den eingesetzten Etherketonen betrug das Zahlenverhältnis von Etherbrücken zu CO-Brücken etwa 2:1. Nach Angaben der Autoren werden unter diesen Bedingungen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Nach dem Verfahren gemäß EP-A-041780 werden bei erhöhter Temperatur aromatische Polyetherketone, die Copolymere darstellen, sulfoniert. Nur ein Teil der Monomereinheiten (A) ist der Sulfonierung zugänglich, während Monomereinheiten (B) nicht sulfoniert werden. Durch das Verhältnis A/B läßt sich so der Sulfonierungsgrad steuern. Jedoch bleiben auch hier die

Reaktionsbedingungen während des Löseprozesses und danach unverändert. Entsprechende Homopolymere (A) würden unter den angegebenen Bedingungen zu hoch sulfoniert sein und damit zu wasserlöslichen Verbindungen führen. Da hier die Sulfonierung bereits während des Auflöseprozesses des Polymeren stattfindet, ist es schwierig, den Sulfonierungsgrad zu kontrollieren und niedrig sulfonierte Produkte zu erhalten. Nach Angaben der Autoren werden unter diesen Bedingungen nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert.

Bei dem in EP-A- 575 807 offenbarten Verfahren wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und eine teilweise Sulfonierung des Polymers laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine viskose Lösung erhalten wird. Die Lösung wird mit einem sulfonierenden Agens versetzt bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 99,9 Gew.-% beträgt. Die Lösung verbleibt bis der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist und wird dann aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen werden nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoniert, während O-Phenylen-CO-Einheiten nicht angegriffen werden. Dies wird auch von Daoust et al. (Polymer, vol. 35(25), 5491-5497 (1994)) bestätigt, wobei der Sulfonierungsprozeß beschränkt ist auf eine Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungseinheit und auf eine der vier äquivalenten Positionen des von zwei Ethereinheiten umgebenen Phenylenrings. Die anderen beiden Phenylenringe werden nach Daoust von der benachbarten Ketoneinheit so stark desaktiviert, daß hier keine Sulfonierung stattfindet.

Bei der Sulfonierung von Polyetherketonen unter Verwendung von Chlorsulfonsäure oder einem SO₃/Triethylphosphat-Komplex wird ein hoher Grad an Vernetzung sowie Zersetzung der Polymerhauptkette beobachtet (Marvel et al., Journal of Polymer Science, Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223, (1985) und Bishop et al., Macromolecules, vol. 18, 86-93 (1985)).

Bei den im Stand der Technik bekannten Verfahren werden von den

eingesetzten Polyetherketonen immer nur O-Phenylen-O-Einheiten sulfoni rt, während O-Phenylen-CO-Einheiten und CO-Phenylen-CO-Einheiten nicht oder nur zu einem verschwindend geringen Anteil sulfoniert werden oder bei Anwendung drastischerer Bedingungen eine Zerstörung der Polymerhauptkette erfolgt.

Polymere, die keine O-Phenylen-O-Einheiten aufweisen, beispielsweise solche der Formel (I), lassen sich nicht oder nicht in signifikantem Umfang sulfonieren. Die bei Anwendung härterer Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte sind in den herkömmlichen Lösemitteln unlöslich und können daher über Lösung nicht oder nur sehr schwer weiterverarbeitet werden.

Nach dem im Stand der Technik bekannten Verfahren war es daher nicht zu erwarten, daß Polymere, die keine O-Phenylen-O-Einheiten sondern nur O-Phenylen-CO-Einheiten und CO-Phenylen-CO-Einheiten besitzten, sulfoniert werden können. Ebenfalls war nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, daß die erhaltenen sulfonierten Produkte sich in herkömmlichen Lösemitteln lösen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein schonendes und kontrollierbares Verfahren zur Sulfonierung von Polyetherketonen bereitzustellen, mit dem sich auch O-Phenylen-CO-Einheiten sulfonieren lassen. und auf diese Weise neue sulfonierte Polyetherketone zu gewinnen. Weitere Aufgabe ist es, Lösungen dieser Polymere herzustellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es entgegen der in Literatur dominierenden Meinung möglich ist. Polymere gut und kontrollierbar auch an O-Phenylen-CO-Einheiten zu sulfonieren, wobei die erhaltenen Produkte ab einem gewissen Sulfonierungsgrad sogar löslich sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II)

5

bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO₃M-Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen können.

Die Reste Ar, Ar' und Ar" stehen unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituierte 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenringe.

M steht, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR_4^+ , mit R = H, C_1 - C_4 -Alkyl-, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR_4^+ , Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt.

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser sulfonierten Polyetherketone, Polymerelektrolytlösungen enthaltend Polymere der Formel (II) sowie die Verwendung derartiger Polymerelektrolytlösungen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können aromatische Polyetherketone, insbesondere auch solche, die keine O-Phenylen-O-Einheiten besitzen, auch an den O-Phenylen-CO-Einheiten sulfoniert werden.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes unsulfoniertes aromatisches Polyetherketon der Formel (II) in Schwefelsäure von 94 bis 98 Gew.-%, insbesondere 94 bis 97 Gew.-%, löst, man die erhaltenen Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO₃ beträgt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

Vorzugsweise wird das aromatische Polyetherketon in Schwefelsäure unter schonenden Bedingungen gelöst, d.h. unter Bedingungen, bei denen eine

Sulfonierung weitgehend unterdrückt wird, bzw. es noch nicht zu einer Sulfonierung kommt. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der zum Auflösen verwendeten Schwefelsäure 94 bis 97 Gew.-%. Die Lösetemperatur wird so niedrig wie möglich gewählt, um ein Einsetzen der Sulfonierungsreaktion in diesem Stadium weitgehend zu vermeiden. Im allgemeinen liegt die Lösetemperatur zwischen 10 und 80 °C, insbesondere zwischen 20 und 70 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 60 °C.

Für das Polyetherketon der Formel (I) wird nach eigenen Untersuchungen nach dem Lösevorgang bei maximal 80°C und nach 24 h bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% ein Sulfonierungsgrad von weniger als 12 mol-% bezogen auf eine Wiederholeinheit beobachtet. Die Sulfonierungstemperatur liegt hier vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100°C.

Bevorzugt sind Lösebedingungen, die zu einem Sulfonierungsgrad von maximal 35 % bezogen auf eine Wiederholeinheit führen. Während des Lösevorgangs ist eine Sulfonierung der Hauptkette weitgehend unterdrückt. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß während des Lösevorgangs kein Abbau eintritt.

Als sulfonierendes Agens, das zur Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration und zur Sulfonierung dient, werden vorzugsweise rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxid eingesetzt.

Nach dem Lösevorgang wird die Konzentration der Schwefelsäure, z.B. durch Zugabe von Oleum, erhöht bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO₃ beträgt, insbesondere bis die Schwefelsäurekonzentration 99 bis 100 Gew.-% oder bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 5 Gew.-% SO₃ beträgt, vorzugsweise bis die Oleumkonzentration 0.01 bis 1 Gew.- % SO₃ beträgt.

Die Reaktionstemperatur bei der eigentlichen Sulfonierung kann höher oder auch niedriger liegen als beim Löseprozeß. Im allgemeinen sulfoniert man bei Temperaturen im Bereich von 10 und 100 °C, insbesondere 30 und 90 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 und 70 °C. Sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirken eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads des Polymers. Typische Reaktionszeiten liegen im Bereich von 45 Minuten und 24 Stunden, insbesondere 1 und 8 Stunden, vorzugsweise im Bereich von 1 und 4 Stunden. Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Sulfonierungsreaktion nur in sehr geringem Maße ein Abbau der Polymerhauptkette eintritt.

Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist, wird die Reaktion abgebrochen und das Polymer z.B. im wäßrigen Milleu ausgefällt, isoliert und getrocknet. Das beschriebene Verfahren ergibt Sulfonierungsprodukte, die sich ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. NMP oder DMSO, lösen lassen.

Die Sulfonsäuregruppen (SO₃H) können nach der Sulfonierung mit den bekannten Verfahren in ihre Salzform (SO₃M) überführt werden.

Der Vorteil der sulfonierten O-Phenylen-CO-Einheiten im Vergleich zu sulfonierten O-Phenylen-O-Einheiten in herkömmlichen Polymeren liegt unter anderem in der besseren hydrolytischen Stabilität der SO₃M-Gruppen. In wäßriger Umgebung und bei erhöhten Temperaturen kann Desulfonierung der sulfonierten Polyetherketone auftreten. Es ist bekannt, daß das Maß der hydrolytischen Desulfonierung von dem Elektronenreichtum der aromatischen Ringe abhängt. Im allgemeinen gilt, daß je einfacher sich eine aromatische Einheit sulfonieren läßt, desto einfacher läßt sie sich auch desulfonieren.

Beim Einsatz von sulfonierten Polymeren im wäßrigen Medium ist es unabdingbar, daß die Eigenschaften des sulfonierten Polymers konstant bleiben. Bei solchen Anwendungen ist es daher vorteilhaft ein sulfoniertes WO 96/29359 PCT/EP96/00925

8

Polyetherketon zu verwenden, das Desulfonierung nicht oder nur zu einem geringem Umfang zuläßt. Ein Polymer, dessen Sulfonsäuregruppen zu einem möglichst hohem Grade an O-Phenylen-CO-Einheiten lokalisiert sind, ist demnach in solchen Fällen insbesondere geeignet.

Das beschriebene Verfahren ergibt Sulfonierungsprodukte, die sich ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO), lösen lassen. Die auf diese Weise hergestellten Polymerelektrolytlösungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 1 Gew.% Polyetherketone der Formel (II) und als Hauptbestandteil aprotische dipolare Lösemittel, wie z.B. NMP oder DMSO.

Je nach weiterem Verwendungszweck der Polymerelektrolytlösung kann diese gegebenenfalls ein weiteres unsulfoniertes Polymer oder auch geringe Anteile von Hilfsstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolytlösungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, zum Beispiel für die Nano-, Ultraoder Mikrofiltration sowie zur Herstellung von dichten Filmen mit einer Dicke im Bereich von 5 µm bis 1mm.

Eine besonders wichtige Rolle kommt den erfindungsgemäßen
Polymerelektrolytlösungen bei der Herstellung eines besonders intensiven
Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen zu. Eine poröse oder rauhe
Oberfläche kann so z.B. nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel
erzielt werden.

Beispiele:

In einer Vierhals-Rührapparatur mit Tropftrichter und Ölbad wurde 96%ige konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt und Polyetherketon der Formel (I) gelöst. Danach wurde Oleum (Gehalt 20 % SO₃) zutitriert, bis ein sulfonierendes Gemisch erreicht wurde mit Oleumkonzentrationen von 0,1 bis 0,7 Gew.-% SO₃. Anschließend wurde die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht, um eine kontrollierte Sulfonierung zu gewährleisten. Nach Erreichen des gewünschten Sulfonierungsgrades wurde die Reaktion gestoppt und das Produkt isoliert. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt mittels Viskosimetrie, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

Die Versuche in Tabelle 1 wurden mit einem Homopolymeren der allgemeinen Formel (I) durchgeführt. In der Tabelle werden folgende Abkürzungen benutzt:

r

LT Lösetemperatur in °C

PK Polymerkonzentration in Gew.-%

LZ Lösezeit in min

RK Reaktionskonzentration von Oleum in Gew.-% SO₃

RT Reaktionstemperatur in °C (Sulfonierungstemperatur)

RZ Reaktionszeit in min

SG Sulfonierungsgrad

in mol-% bezogen auf eine Wiederholungseinheit

IV inhärente Viskosität in dl/g gemessen in konz. H₂SO₄ bei 25 °C.

Tabelle 1:

NR	PK	LT	LZ	RK	RT	RZ	SG	IV
1	6,7	50	60	0,4	60	0	5,8	0,93
2	6,7	50	60	0,4	60	30	22,0	0,90
3	6,7	50	60	0,4	60	60	35,3	0,87

								7
NR	PK	LT	LZ	RK	RT	RZ	SG	IV
4	6,7	50	60	0,4	60	90	44,1	0,85
5	6,7	50	60	0,4	60	120	51,4	0,84
6	6,7	50	60	0,4	60	150	59,6	0,82
7	6,7	50	60	0,7	50	0	9,0	1,01
8	6,7	50	60	0,7	50	30	18,5	0,96
9	6,7	50	60	0,7	50	60	27,4	0,93
10	6,7	50	60	0,7	50	120	44,6	0,91
11	6,7	50	60	0,7	50	180_	56,8	0,89
12	6,7	50	60	0,7	50	240	65,1	0,84
13	6,7	50	60	0,7	50	360	81,0	0,81
14	6,7	50	60	0,7	50	460	96,0	0,76
15	6,7	50	60	0,7	50	525	104,0	0,74
16	6,7	50	60	0,7	70	0	6,6	0,94
17	6,7	50	60	0,7	70	60	99,9	0,79
18	6,7	50	60	0,7	70	120	152,2	0,71
19	6,7	50	60	0,7	70	180	188,2	0,62
20	6,7	50	60	0,7	70	240	213,8	0,58
21	6.7	50	60	0,7	70	320	229,8	0,55
22	6,7	50	60	0,1	50	0	3,0	1,02
23	6,7	50	60	0,1	50	60	5,3	0,97_
24	6,7	50	60	0,1	50	120	9,7	0,94
25	6,7	50	60	0,1	50	180	14,1	0,91
26	6,7	50	60	0,1	50	240	17,8	0,89
27	6,7	50	60	0,1	50	300	22,3	0,88
28	6,7	50	60	0,1	50	435	28,2	0,84
29	6,7	50	60	0,1	70	0	6,3	0,91
30	6,7	50	60	0,1	70	30	37,3	0,87
31	6,7	50	60	0,1	70	60	43,8	0,85
32	6,7	50	60	0,1	70	120	52,9	0,82

11

NR	PK	LT	LZ	RK_	RT	RZ	SG	IV
33	6,7	50	60	0,1	70	180	59,0	0,79
34	6,7	50	60	0,1	70	330	81,8	0,74
35	6,7	50	60	0,1	70	390	86,3	0,70

Patentansprüche:

1. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel (II)

$$[Ar-O-Ar'-CO-Ar'-CO-Ar'-CO-]$$
 (II)

bei dem 1 % bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO₃M-Gruppe substituiert sind und sulfonierte sowie unsulfonierte O-Phenylen-CO-Einheiten in beliebiger Reihenfolge zueinander stehen und die Reste Ar, Ar' und Ar" unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenringe darstellen und M, unter Berücksichtigung der ionischen Wertigkeiten, für eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der folgenden Gruppe: H, NR₄⁺, mit R= H, C₁-C₄-Alkyl-, oder ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der 8. Nebengruppe, vorzugsweise für H, NR₄⁺, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe und Pt, steht.

- Verfahren zur Herstellung eines Polyetherketons der allgemeinen Formel (II), wobei Ar, Ar' und Ar" die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, durch Lösen des entsprechenden unsulfonierten Polyetherketons der Formel (II) in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-%, versetzen der so erhaltenen Lösung bei einer geeigneten Temperatur mit einem sulfonierenden Agens und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist und gegebenenfalls Überführung der Sulfonsäuregruppen in ihre Salzform.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösetemperatur im Bereich von 10 bis 80°C liegt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonierungstemperatur im Bereich von 10 bis 100°C liegt.

PCT/EP96/00925

- 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach Zugabe des sulfonierenden Agens die Temperatur der Lösung mindestens 30° C beträgt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsagens Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäur , Schwefeltrioxid oder Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.
- 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schwefelsäure gelöste Polyetherketon mit Oleum versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 bis 100 Gew.-% oder die Oleumkonzentration 0.01 bis 15 Gew.-% SO₃ beträgt.
- 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyetherketon der Formel (I) in Schwefelsäure von 95 bis 97 Gew.-% bei maximal 80° C löst und bei Temperaturen von 50 bis 100° C sulfoniert.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines sulfonierten Polyetherketons durch Lösen des Polyetherketons in Schwefelsäure von 94 bis 97% Gew.-%, Sulfonieren des Polyetherketons in Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder Mischungen hieraus und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 100 % der O-Phenylen-CO-Einheiten mit einer SO₃M-Gruppe substituiert sind.
- 10. Polymerelektrolytlösung enthaltend ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon nach Formel (II).
- 11. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mindestens 1 Gew.-% sulfonierte Polyetherketone der Formel (II) enthalten.
- 12. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hauptbestandteil aprotische dipolare Lösemittel, wie z.B. N-Methylpyrroli-

- don oder Dimethylsulfoxid, enthält.
- 13. Polymerelektrolytlösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein weiteres, gegebenenfalls unsulfoniertes Polymer und gegebenenfalls geringe Anteile von Hilfsstoffen enthält.
- 14. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, zum Beispiel für die Nano-, Ultra- oder Mikrofiltration.
- Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Herstellung von dichten Filmen.
- 16. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Erreichung eines besonders intensiven Kontaktes zwischen zwei Polymerelektrolytoberflächen.
- 17. Verwendung der Polymerelektrolytlösung nach Ansprüchen 10 bis 13 zur Erreichung einer porösen oder rauhen Oberfläche nach Kontaktieren der Lösung mit einem Fällungsmittel.
- Verwendung eines Polymers nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Polymerelektrolytlösung und /oder zur Herstellung eines Polymerfilms.
- Verwendung eines Polymers nach Anspruch 1 und/oder 18 in elektrochemischen Zellen.
- Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Zelle eine Brennstoffzelle oder ein Elektrolyseur ist.
- 21. Filme mit iner Dicke 5 µm bis 1 mm, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polyetherketon nach Anspruch 1 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No PUT/EP 96/00925

A. CLASS	IFICATION OF SUBJECT MATTER C08G65/48 H01M6/18 H01M10/4	40	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	effection and IDC	
	S SEARCHED	Incador and IFC	
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed by classifica-	tion symbols)	
IPC 6	CO8G HOIM		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data ba	use and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	relevant passages	Relevant to claim No.
<u> </u>		· -	
Α	EP,A,O 575 807 (HOECHST AG) 29 D	ecember	1-11,
	1993 cited in the application		18-20
	see claim 1; table 1		
	see page 6, line 55 - page 7, li	ne 3	
A	INT. J. HYDROGEN ENERGY ,		1-11,
,	vol. 18, no. 08, 1993, G.B.,		18-20
,	pages 641-646, XP002007198		
	LINKOUS C.A.: "Development of so polymer electrolytes"	olia	
	see table 3		
	see page 645, column 1, line 8 see page 645, column 2, line 11	- line 13	
	*	-/	
		i	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent (amily members are listed a	n annex.
* Special cat	legories of cited documents :	T later document published after the inte or priority date and not in conflict wit	
	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	cited to understand the principle or th	
'E' earlier of	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	
"L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the document of particular relevance; the	turnent is taken alone
citation	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an involve a	ventive step when the
other n		ments, such combination being obvious in the art.	
later th	an the priority date claimed	'&' document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	исп героп
1:	l July 1996	2 9. 07. 96	
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	O'Sullivan. T	

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No PCT/EP 96/00925

C (C:	IGON) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, vol. 23, 1985, pages 2205-2223, XP002008124 LITTER M.I. ET AL: "Polyaromatic ether-ketones and polyaromatic ether-ketone sulfonamides "	1
A	see page 2221, paragraph 2 US,A,5 089 192 (COSTA L.C.) 18 February 1992 see example 3	1-9
A	EP,A,O 574 791 (HOECHST AG) 22 December 1993 see claim 1	1,18
A	EP,A,O 337 626 (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD.) 18 October 1989 see claims 1,7,8	1,12,13
A	EP,A,O 604 881 (HOECHST AG) 6 July 1994 see claims 1,10	1
	·	·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir attonal Application No PCT/EP 96/00925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP-A-0575807	29-12-93	CA-A- JP-A- US-A-	2098159 6049202 5362836	12-12-93 22-02-94 08-11-94	
US-A-5089192	18-02-92	NONE			
EP-A-0574791	22-12-93	CA-A- JP-A- US-A-	2098238 6093114 5438082	14-12-93 05-04-94 01-08-95	
EP-A-0337626	18-10-89	GB-A- AU-B-	2216134 3171489	04-10-89 05-10-89	
EP-A-0604881	06-07-94	JP-A- US-A-	6263980 5510424	20-09-94 23-04-96	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inv honales Aktenzeichen
PUT/EP 96/00925

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO8G65/48 H01M6/18 H01M10/4	10	
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikabonssystem und Klassifikabonssymb COBG HOIM		
	te aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veröffentlichungen, si r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N		
wanrend de	r internationalen Recherche Romanitere elektronische Datembala (i		.
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 575 807 (HOECHST AG) 29.De 1993 in der Anmeldung erwähnt	ezember	1-11, 18-20
	siehe Anspruch 1; Tabelle 1 siehe Seite 6, Zeile 55 - Seite 7	, Zeile 3	
A	INT. J. HYDROGEN ENERGY, Bd. 18, Nr. 08, 1993, G.B., Seiten 641-646, XP002007198 LINKOUS C.A.: "Development of so polymer electrolytes" siehe Tabelle 3 siehe Seite 645, Spalte 1, Zeile siehe Seite 645, Spalte 2, Zeile Zeile 13	8	1-11, 18-20
		-/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber ni "E" älteres i Anmel "L" Veröffe schene andere soll od ausgefi "O" Veröffe ene Be "P" Veröffe dem be	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzuschen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist untlichung, die geeignet ist, einen Priontätsanspruch zweifelhaft ermit in mecherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach eanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategone is diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	ht worden ist und mit der hur zum Verständnis des der is oder der ihr zugrundelliegenden nutung; die beanspruchte Erfindung ischung nicht als neu oder auf achtet werden nutung; die beanspruchte Erfindung keit berühend betrachtet it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in nahelliegend ist en Patentfamilie ist
	1.Juli 1996	Absendedatum des internationalen Re 2 9. 07. 96	enerenements
Name und F	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, T	
	Fax: (+31-70) 340-3016	o Julil vall, 1	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inv ronales Aktenzeichen
PC I / EP 96/00925

		FC1/EF 30/00323
	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komz	nenden Teile Betr. Anspruch Nr.
Kategone*	Bezeichnung der Veroltentrichung, sowart erforderlicht unter Aligabe der ihr bedacht kont	iciaci fait
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Bd. 23, 1985, Seiten 2205-2223, XP002008124 LITTER M.I. ET AL: "Polyaromatic ether-ketones and polyaromatic ether-ketone sulfonamides " siehe Seite 2221, Absatz 2	1
A	US,A,5 089 192 (COSTA L.C.) 18.Februar 1992 siehe Beispiel 3	1-9
A •	EP,A,O 574 791 (HOECHST AG) 22.Dezember 1993 siehe Anspruch 1	1,18
A	EP,A,O 337 626 (PCI MEMBRANE SYSTEMS LTD.) 18.Oktober 1989 siehe Ansprüche 1,7,8	1,12,13
A	EP,A,0 604 881 (HOECHST AG) 6.Juli 1994 siehe Ansprüche 1,10	1
	·	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic. ..gen, die zur selben Patentfamilie gehören

In honales Aktenzeichen
PUT/EP 96/00925

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0575807	29-12-93	CA-A- JP-A- US-A-	2098159 6049202 5362836	12-12-93 22-02-94 08-11-94
US-A-5089192	18-02-92	KEINE		
EP-A-0574791	22-12-93	CA-A- JP-A- US-A-	2098238 6093114 5438082	14-12-93 05-04-94 01-08-95
EP-A-0337626	18-10-89	GB-A- AU-B-	2216134 3171489	04-10-89 05-10-89
EP-A-0604881	06-07-94	JP-A- US-A-	6263980 5510424	20-09-94 23-04-96